

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-152366

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/28
C08J 9/28
B01D 71/34
H01M 2/16
// C08L 27:12

(21)Application number : 09-318513

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1997

(72)Inventor : ISHIBASHI YUZURU
TAKAMURA SHOICHI

(54) POROUS MEMBRANE OF VINYLIDENE FLUORIDE-BASED RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous membrane improved in resistances to heat and chemicals and mechanical strengths by extruding a soln. of a vinylidene fluoride-based resin contg. vinylidene fluoride monomer units into the shape of a membrane and removing the solvent constituting the soln. from the membrane.

SOLUTION: A vinylidene fluoride-based resin comprising a homo- or copolymer contg. 90-98 wt.% vinylidene fluoride monomer units is crosslinked by the irradiation with an electron beam in a dose of 5-100 Mrad and is then extruded through a slit-like opening (e.g. a T-die) into the shape of a membrane to give a flat membrane with a thickness of 1-500 μm , pref. 10-300 μm , still pref. 20-100 μm . The solvent constituting the soln. is removed from the membrane by the immersion in a nonsolvent which is homogeneously miscible with the solvent but does not dissolve the vinylidene fluoride-based resin, thus giving a porous vinylidene fluoride-based resin membrane having a water permeability of several tens to several tens of thousands ($\text{l/m}^2/\text{hr}/0.1 \text{ Mpa}$, 25°C), an average pore size of 0.01-10 μm , pref. 0.1-3 μm , and a porosity of 10-95%, pref. 20-90%, still pref. 40-85%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-152366

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 J 9/28

B 0 1 D 71/34
H 0 1 M 2/16
// C 0 8 L 27:12

識別記号
1 0 1
C E W

F I
C 0 8 J 9/28 1 0 1
C E W

B 0 1 D 71/34
H 0 1 M 2/16 P

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-318513

(22)出願日 平成9年(1997)11月19日

(71)出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 石橋 諒
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 高村 正一
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54)【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜

(57)【要約】

【課題】 耐熱性や耐薬品性に優れ、かつ、機械的強度特性が優れたフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜を提供する。

【解決手段】 フッ化ビニリデン系のホモポリマーとコポリマーとから構成されており、かつ、それら全体の90wt%~98wt%がフッ化ビニリデンモノマー単位で構成されたフッ化ビニリデン系樹脂から成ることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化ビニリデン系のホモポリマーとコポリマーとから構成されており、かつ、それら全体の90wt%～98wt%がフッ化ビニリデンモノマー単位で構成されたフッ化ビニリデン系樹脂から成ることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は限外ろ過、精密ろ過など物質の濃縮や分離に適した多孔膜、あるいは、リチウムイオン電池等の非水系二次電池の隔膜として使用される多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にフッ化ビニリデン系樹脂は、耐熱性や耐薬品性に優れることから、その特性を活かして、他の素材では実現困難なろ過用途への適用が検討されてきた。また、近年、携帯電話やパソコン等の小型化、軽量化のために高エネルギー密度の電池が要求されている。これに対応する電池として、電解液の漏出がなく、非金属製パッケージの採用が可能で電池の薄型化や軽量化の点で優れた、いわゆる『リチウムイオンポリマー電池』の開発が行われている。このような電池として、従来のポリオレフィン製隔膜の代わりにフッ化ビニリデン系樹脂製膜を用いた電池が提案されており、特に、特開平8-250127号公報では、フッ化ビニリデン系樹脂から成る多孔膜に電解液を含浸させたリチウムイオン導電性膜を電池の隔膜部分に使用することが提案されている。

【0003】このような用途に適用し得るフッ化ビニリデン系樹脂の多孔膜化は、例えば、特開昭54-16383号公報、特公昭61-38207号公報、特開昭60-97001号公報、特公平7-8548号公報、特公平7-8549号公報等に記載されており、限外ろ過用途向けの孔径から精密ろ過用途向けの孔径まで、広い範囲で孔径を制御することが可能になっている。

【0004】しかしながら、フッ化ビニリデン系ホモポリマーを用いた膜の場合には、脆い膜しか得られず、ろ過用モジュールや電池に組み立てる時やそれらの使用時に破断し易く、組み立て収率の低下や使用時トラブルの原因となるという欠点を有していた。一方、柔軟性を上げる目的でコポリマーを使用した場合には、フッ化ビニリデンモノマー単位の含有量をかなり低下させたコポリマーでないと機械的強度特性が不十分であり、この場合には耐熱性や耐薬品性が著しく劣る欠点を有していた。したがって、優れた耐熱性や耐薬品性と、優れた機械的強度特性とを併せ持つ多孔膜の出現が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性や耐薬品性に優れ、かつ、機械的強度特性が優れたフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の従来技術の問題点に鑑み、組成の異なるフッ化ビニリデン系樹脂の膜物性を検討したところ、同一組成であっても、ホモポリマーとコポリマーとをブレンドした場合の方がコポリマー単体の場合よりも機械的強度に優れた膜が得られることを見出した。

【0007】すなわち、本発明は、

(1) フッ化ビニリデン系のホモポリマーとコポリマーとから構成されており、かつ、それら全体の90wt%～98wt%がフッ化ビニリデンモノマー単位で構成されたフッ化ビニリデン系樹脂から成ることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜、に関する。

【0008】また、本発明の特に好ましい態様は以下のとおりである。

(2) フッ化ビニリデン系コポリマーが、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である上記

(1) 記載のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜。

(3) フッ化ビニリデン系コポリマーが、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体であって、フッ化ビニリデンモノマー単位の含有量が80wt%～90wt%である上記(1)記載のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜。

(4) フッ化ビニリデン系樹脂が架橋されている上記

(1) 記載のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜を形成するポリマーは、ホモポリマーとコポリマーとの両者から構成されている必要がある。ホモポリマーのみでは膜の引張破断伸度が低く脆い膜しか得られない。また、コポリマーのみでは、耐熱性や耐薬品性と機械的強度特性とがトレードオフの関係にあり、実用上十分な強度を得るためにはフッ化ビニリデンモノマー単位の含有量が90wt%未満のコポリマーである必要があるが、この場合には耐熱性や耐薬品性が著しく低下してしまう。

【0010】本発明でいうホモポリマーとは、フッ化ビニリデンモノマー単位の含有量が98.5wt%を超える量である樹脂をいう。本発明のコポリマーとしては、フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとの共重合体であり、具体的には、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキ

サフルオロプロピレン共重合体等を例示することができる。これらのポリマー種の中では、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が、機械的強度と耐熱性や耐薬品性とのバランスが良好であるので特に好ましい。さらに、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の場合は、フッ化ビニリデン含有量が80wt%~90wt%であることが好ましい。80wt%未満では、耐熱性や耐薬品性が低下する傾向が見られるし、90wt%を越える範囲では、機械的強度が劣る傾向が出てくる。

【0011】本発明の多孔膜では、構成するフッ化ビニリデン系樹脂全体の90wt%~98wt%がフッ化ビニリデンモノマー単位である必要がある。90wt%未満では、機械的強度特性は良好であるものの、耐熱性や耐薬品性が著しく低下する。また、98wt%を超える量では、引張破断伸度が著しく低く、脆い膜になってしまう。ホモポリマーやコポリマーの組成にしたがって各々の配合量を設定することにより、上記範囲に調整することができる。

【0012】また、本発明の多孔膜は、その特性を損なうことのない範囲において、上記のフッ化ビニリデン系樹脂以外のポリマーをその構成成分として含有することもできる。その許容量の範囲は、ポリマー種にもより一概に言えないが、全構成ポリマー量の10wt%以下が好ましく、5wt%以下がより好ましい。本発明の多孔膜の組成は、NMR測定によって容易に確認することができる。また、構成するポリマーがブレンド物であることは、FT-IRやXPS等によって、膜最表面と内部の組成を比較する方法や、溶解分別法によって分離したポリマーを分析・比較する方法等によって確認することができる。

【0013】この発明の多孔膜は、構成するフッ化ビニリデン系樹脂を架橋することによって、機械的強度特性と耐熱性や耐薬品性とのバランスを、さらに改善することができる。一般にフッ化ビニリデン系樹脂は、高温においてリチウムイオン二次電池で用いられる電解液のような有機溶媒によって著しく膨潤したり、溶解してしまう。架橋構造を有することで、高い高温安定性が得られる。この架橋構造は重合時、多孔質薄膜の形成前、形成後のどの段階でも導入することができる。

【0014】架橋の方法としては、重合時に多官能のモノマーを用いる方法、重合後に電子線、 γ 線、X線、紫外線等の輻射エネルギーを照射する方法、また、重合後にラジカル開始剤を含有させて熱や輻射エネルギー照射により反応させる方法等を用いることができる。重合後に架橋構造を導入する場合、新たに単官能または/および多官能のモノマー成分を共存させておくこともできる。これらの方法の中でも、夾雑物や未反応官能基が残存しにくいので、重合後に電子線、 γ 線、X線、紫外線等の輻射エネルギーを照射する方法が好ましい。なかで

も、多孔膜の膜厚が100 μ m以下の場合には、電子線照射による架橋が経済的であり、特に好ましい。電子線照射により架橋を行う場合には、照射量は5~100Mradの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは8~50Mradの範囲である。5Mrad未満では架橋の効果が十分でなく、100Mradを超えるとポリマーの崩壊が顕著になる。

【0015】この架橋構造形成の確認は、未架橋ポリマーが可溶の溶剤への溶解性により確認することができる。即ち、架橋構造を有する重合体は可溶性溶剤に溶解しない成分を有し、均一溶解しないことから架橋構造形成を判別することができる。この可溶性溶剤は、ポリマーの種類によって異なるため、特に限定されないが、通常、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、アセトン、テトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが使用できる。溶解に際しては、加温して促進することもできる。

【0016】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜は、連通孔を有する多孔質材料であって、製膜条件を適宜調整することによって、数十~数万(リットル/m²/hr/0.1MPa、25℃)の透水性を有する膜を得ることができる。また、製膜条件を適宜選択することによって、0.01~10 μ mの任意の値の平均孔径を有する膜を得ることができる。特に電池用隔膜として用いる場合には、0.1~3 μ mの範囲であることが好ましい。0.1 μ m未満では、高い電流密度のときに充放電特性が低下し、5 μ mを超える場合には内部短絡を起こし易くなる傾向がある。なお、上記の平均孔径は、

(1)膜の最表面から1 μ m以内の範囲に、それ以外の部分より孔径の小さい領域が観察される場合には、表面の平均孔径をいい、(2)膜の最表面から1 μ mを超える範囲に、孔径の小さい領域が観察される場合には、ASTM F316-86記載の方法に基づいて、含浸液としてエタノールを用いて測定された『平均流量細孔径』をいう。表面の平均孔径の測定では、孔の形状が真円でない場合には、画像解析によって面積相当径を計算して求める。

【0017】この発明の多孔膜の空隙率は10~95%の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは20~90%、さらに好ましくは40~85%である。10%未満では十分な透水性を得ることが困難になり、また95%を超えると十分な機械的強度が得られにくい傾向がある。また、多孔膜の膜厚は、用途によって異なるが、一般的には1~500 μ m程度のものが用いられ、好ましくは10~300 μ mである。特に、電池用隔膜としては20~100 μ mの範囲が最も好ましい。500 μ mを越える膜厚では、分離膜用としては分離効率が低下し、また電池用隔膜としては実効電気抵抗が高くなりす

ざるうえ、電池の体積当たりのエネルギー密度が低くなる。一方、1 μ m未満では強度が不足する。

【0018】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜においては、その構造は特に限定されるものではない。例えば、①少なくとも一方の表面に内部よりも緻密な層を有し、内部に巨大空孔及び三次元網目構造を有している膜、②少なくとも一方の表面に内部よりも緻密な層を有し、内部が三次元網目構造である膜、③表面及び内部とも三次元網目構造である膜、④片側表面に緻密な層を有し、該表面層の下部に巨大空孔からなる層とから構成される2層構造である膜、⑤少なくとも両表面に緻密な層を有し、内部に巨大空孔からなる層とから構成される3層若しくは5層構造の膜、等が挙げられる。これらの構造の中でも、①、②及び③の膜が、機械的強度が良好であるので特に好ましい。

【0019】このような本発明のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜は、公知の方法を応用することによって製造できるが、中でも、フッ化ビニリデンホモポリマーとフッ化ビニリデン系コポリマーとを溶媒に溶解し、該溶液を膜状に付形して脱溶媒する方法が、孔径制御範囲が広いと、好ましく用いられる。本発明の多孔膜の製造においては、原料ポリマー種として、フッ化ビニリデン系のホモポリマーとコポリマーとを使用することが必要である。両者のポリマーを使用しない場合には、機械的強度と耐熱性、耐薬品性とを兼ね備えた膜を製造することが困難になる。

【0020】上記の溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、トリメチルホスフェート、テトラメチル尿素等の良溶媒や、アセトン、メチルエチルケトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルサクシネート、ジエチルサクシネート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルアジバート、エチレングリコール、ジアセトンアルコール、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクタム等の貧溶媒が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。該ポリマー溶液を調製するに際しては、特に貧溶媒を用いる場合には、加熱することが好ましい。

【0021】また、該ポリマー溶液を調製するに当たり、添加剤を添加することによって、より大孔径の多孔膜を製造することが可能である。使用できる添加剤としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールや界面活性剤等が挙げられる。また、少量であれば、水、アルコール類、エーテル類、ジオキサン等の非溶媒を添加することもできる。

【0022】上記のポリマー溶液を、Tダイ等のスリット状開口部から膜状に押し出すことによって、平膜状に

付形することができ、また、二重紡口から押し出すことによって、中空糸状に付形することができる。上記の製法において、多孔膜を形成するためには、付形した後に脱溶媒する必要がある。この脱溶媒の方法として、大きく分けて2通りの方法をとることができる。第一の方法は、ポリマー溶液を構成する溶媒と均一に溶解するがフッ化ビニリデン系樹脂を溶解しない非溶媒中に浸漬する方法である。第二の方法は、ポリマー溶液中の溶媒を加熱することによって蒸発除去する方法である。どちらの場合もこの段階で多孔膜の構造が決定される。このとき、非溶媒中に直接平膜状に押し出して浸漬することにより、膜の両面に緻密な層を有する膜が製造でき、また、ガラスのような基板上に流延したものを基板ごと非溶媒中に浸漬するか、加熱処理するかして脱溶媒することにより、片面に緻密な層を有するものが製造できる。また、二重紡口から流延させることによって中空状の膜を製造することもできる。この工程において、ポリマー溶液組成や非溶媒液組成、或いはポリマー溶液温度や脱溶媒温度などの条件を適宜選択することによって、孔径や透水性能を制御することができる。

【0023】上記のようにして脱溶媒した後、必要により洗浄を行うことによって、多孔膜内部に残留する溶媒や添加剤成分を除去することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

(1) 構成フッ化ビニリデン系樹脂中のVdF含量の測定

多孔膜サンプルをd化-ジメチルスルホキシドに溶解して、10wt%溶液とし、 ^{19}F -NMR測定を行った。

【0025】ヘキサフルオロプロピレンの CF_3 基に由来する-78ppm前後のシグナル強度と、ビニリデンフルオライドの CF_2 基に由来する-95ppm前後と-110~-125ppmの複数本のシグナル強度とから、常法により CF_2 基モル%を求め、重量%に換算した。

(2) 断面構造の観察

多孔膜サンプルにエタノールを含浸した状態で液体窒素に浸漬して凍結させた後に切断し、その断面をSEM(日立製作所製SEM S-800型)を用いて観察した。

(3) 厚みの測定

多孔膜サンプルを表面が平滑なガラス板(厚み1mm)2枚で挟み、その厚みをデジタルマイクロメーターで測定した。上記ガラス板2枚のみの厚さを別途測定し、前期測定値からガラス板分の値を差し引いて求めた。

(4) 空隙率の測定

多孔膜サンプルをエタノール(特級試薬)に浸漬して親水化処理を行った後、室温で2時間以上純水に浸漬して空隙内を完全に純水で置換した。次いで、膜表面の水を

拭き取った後、空隙に純水を含む多孔膜の重量(A)を測定した。続いて、該多孔膜サンプルを真空中で60℃で4時間以上乾燥して、空隙内の水を除去し、ポリマー部のみの重量(B)を測定した。これらの重量と膜の構成ポリマー及び水の真比重(dp、dw)とから、次式によって計算で求めた。

$$\text{【0026】空隙率(\%)} = 100 \times \left((A-B) / dw \right) / \left(B / dp + (A-B) / dw \right)$$

なお、構成ポリマー及び水の真比重は、各々1.77、1.0とした。

(5) 透水量の測定

多孔膜サンプルを直径25mmに打ち抜いた後、エタノール(特級試薬)中に浸漬して親水化した。次いで、超純水中に浸漬して純水に置換し、該膜サンプルを有効面積3.5cm²のメンブランフィルターホルダーに組み込んで超純水を充たした。5分間0.1MPaの静水圧をかけ、透過した水の重量を測定した。この時の超純水の温度を測定し、その温度での純水の真密度と粘度から、25℃における1時間当たり且つ1m²当たりの透水量(リットル/m²/hr/0.1MPa、25℃)を計算した。

(6) 引張強度特性

多孔膜サンプルをJIS5号ダンベル状にカットして試験片を作成し、インストロン型万能試験機(島津製作所製)を用いて、引張破断強度と引張破断伸びを測定した。繰返し数を5とし、その平均値を採った。

【0027】なお、チャック間距離を80mm、ヘッド速度を50mm/minの条件で測定した。

(7) 耐熱性

多孔膜サンプルを150℃で60分間加熱処理した後、透水量を測定し、加熱処理しない状態での透水量と比較した。

(8) 耐薬品性

50mm×50mmにカットした多孔膜サンプルを、23℃に調整したプロピレンカーボネート(特級試薬)に浸漬して1昼夜放置した。その後、取り出して速やかに膜の2辺の長さ(L1、L2)を測定した。その面積変化率を次式から求めた。

$$\text{【0028】面積変化率(\%)} = 100 \times (L1 \times L2 - 2500) / 2500$$

【0029】

【実施例1】フッ化ビニリデン系ホモポリマー(エルファトケム製 Kynar 761)13重量部、フッ化

ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(エルファトケム製 Kynar 2801:フッ化ビニリデン88wt%含有品)4重量部、ポリビニルピロリドン(BASF製K-30)15重量部、および、N-メチル-2-ピロリドン(東京化成社製特級試薬)68重量部からなる溶液を調製し、50℃でガラス板上にキャストした。直ちに30℃の75wt%N-メチル-2-ピロリドン水溶液中に浸漬して凝固させ、水、エタノールで洗浄後加熱乾燥した。

【0030】この多孔膜についてFT-IR測定を行ったところ、約2wt%ポリビニルピロリドンの存在が認められた。この多孔膜の物性を表2に示す。

【0031】

【実施例2、3】及び

【比較例1~3】原液のポリマー種と添加量及び凝固液組成を表1に記載のように変えた他は、実施例1と同様にして多孔膜を得た。この多孔膜の物性を表2に示す。

【0032】

【実施例4】原液のポリマー種と添加量を表1に記載のように変えた他は、実施例1と同様にして多孔膜を得た。次いで、この多孔膜に電子線照射(照射量30Mrad)して架橋した多孔膜を得た。この多孔膜の物性を表2に示す。なお、構成フッ化ビニリデン系樹脂中のVdF含量は、電子線照射前の膜について測定した。

【0033】実施例1~4に示すように、本発明の範囲の多孔膜は、引張破断伸びが高いうえに、150℃の加熱処理によっても透水性に変化なく、また、非水系二次電池の電解液として用いられるプロピレンカーボネートに浸漬しても膨潤が少ない。これに対して、ホモポリマーのみから成る比較例1の多孔膜では、引張破断伸びが著しく低い。また、フッ化ビニリデンモノマー単位を97wt%有するコポリマーのみから成る比較例2の多孔膜も、引張破断伸びが著しく低い。

【0034】一方、フッ化ビニリデンモノマー単位を88wt%有するコポリマーのみから成る比較例3では、引張破断伸びは良好であるものの耐熱性と耐薬品性が著しく劣る。従って、本発明の多孔膜が、優れた強度特性を有していると共に、良好な耐熱性と耐薬品性を保持していることは、実施例と比較例との比較によって明らかである。

【0035】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ホモポリマー種別、 量(重量部)	K-1 13	K-1 9	K-2 10	K-1 8	K-1 17	---	---
コポリマー種別、 量(重量部)	K-9 4	K-3 8	K-4 7	K-4 9	---	K-5 17	K-3 17
添加剤量(重量部)	15	15	15	15	15	15	15
溶媒量(重量部)	68	68	68	68	68	68	68
凝固液組成(重量%)	75	75	75	75	82	82	75
VdF含量(重量%)	97	94	94	92	>99	97	88
電子線照射量(Mrad)	なし	なし	なし	30	なし	なし	なし

※:K-1:KYNAR761、K-2:KYNAR741、

※:K-3:KYNAR2801(VdF-HFPコポリマー、VdF88wt%含有)、

K-4:KYNAR2751(VdF-HFPコポリマー、VdF85wt%含有)、

K-5:KYNAR2851(VdF-HFPコポリマー、VdF97wt%含有)

ただし、VdF:フッ化ビニリデン、HFP:ヘキサフルオロプロピレン

※:ポリビニルピロリドン(BASF社製K-30)

※:N-メチル-2-ピロリドン

※:N-メチル-2-ピロリドン水溶液濃度(重量%)

※:多孔膜を構成するフッ化ビニリデン系樹脂中のフッ化ビニリデンモノマー単位の含量

【0036】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
断面構造	三次元網目	三次元網目	三次元網目	三次元網目	三次元網目	三次元網目	三次元網目
膜厚(μm)	44	42	48	52	47	45	46
空隙率(%)	74	72	72	68	78	75	68
透水量(※)	21000	17000	18000	14000	15000	9600	11000
引張破断強度(MPa)	6.0	5.8	5.2	5.8	5.5	4.5	6.0
引張破断伸び(%)	70	80	60	65	13	16	100
耐熱性(透水量※)	20000	18000	18000	12000	16000	10000	15
耐薬品性(面積変化率%)	8	11	12	9	7	10	30

※:リットル/m²/hr/0.1MPa@25℃

【0037】

【本発明の効果】この発明のフッ化ビニリデン系樹脂製多孔膜は、耐熱性や耐薬品性に優れ、かつ、機械的強度

特性が優れた特性を有しており、限外ろ過膜や精密ろ過膜等の固液分離用膜として、或いは、リチウムイオン電池等の二次電池用隔膜として有用なものである。